

4 könnten nach dem gleichen Mechanismus inhibierend wirken, wobei das Stickstoffatom mit einer Carboxylatgruppe wechselt. Offensichtlich wird diese Wechselwirkung durch geometrische Faktoren nicht so sehr begünstigt, wodurch 4 ein schlechterer Inhibitor als 2 ist.

Eingegangen am 29. März 1994 [Z 6809]

- [1] M. L. Sinnott, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1171; G. Legler, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1990**, *48*, 319.
- [2] B. Junge, F.-R. Heiker, J. Kurz, L. Müller, D. D. Schmidt, C. Wuensche, *Carbohydr. Res.* **1984**, *128*, 235; N. Ishida, K. Kumagai, T. Niida, T. Tsuruoka, H. Yumoto, *J. Antibiot.* **1967**, *20*, 66; L. P. Hohenschutz, E. A. Bell, P. J. Jewess, D. P. Leworthy, R. J. Pryce, E. Arnold, J. Clardy, *Phytochemistry* **1981**, *20*, 811.
- [3] Neueren Arbeiten zu dieser Diskussion: R. W. Franck, *Bioorg. Chem.* **1992**, *20*, 77; M. L. Sinnott, *ibid.* **1993**, *21*, 34; R. Schmidt, H. Dietrich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1328; P. Ermert, A. Vasella, M. Weber, K. Rupitz, S. G. Withers, *Carbohydr. Res.* **1993**, *250*, 113.
- [4] M. Koyama, T. Aijima, S. Sakamura, *Agric. Biol. Chem.* **1974**, *38*, 1467.
- [5] S. Murao, S. Miyata, *Agric. Biol. Chem.* **1980**, *44*, 219.
- [6] B. Winchester, G. W. J. Fleet, *Glycobiology* **1992**, *2*, 199.
- [7] T. Trnka, M. Cerný, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1971**, *36*, 2216.
- [8] I. Inghardt, T. Freid, *Synthesis* **1990**, 285.
- [9] J. A. Sousa, A. L. Bluhm, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 108.
- [10] M. Böls, I. Lundt, C. Pedersen, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 319.
- [11] Daten für 2 (als Hydrochlorid): $[\alpha]_D^{20} = +19.6$ (*c* = 0.85, EtOH); ^{13}C -NMR (D_2O): δ = 70.7, 68.1 (C-3, C-4), 58.6 (CH_2OH), 46.2, 44.4 (C-2, C-6) 40.6 (C-5); ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ = 3.72 (dd, $J_{\text{H},1}, J_{\text{H},5}$ = 11.5, $J_{\text{H},1}, J_{\text{H},5}$ = 3.3 Hz, 1H, H-5b), 3.67 (ddd, $J_{\text{H},2\text{ax}}$ = 11.2 Hz, $J_{\text{H},4}$ = 8.9, $J_{\text{H},2\text{ax}}$ = 4.9 Hz, 1H, H-3), 3.64 (dd, $J_{\text{H},1}, J_{\text{H},5}$ = 6.2 Hz, 1H, H-5a), 3.43 (ddd, $J_{\text{H},2\text{ax}}, J_{\text{H},2\text{ax}}$ = 12.7, $J_{\text{H},2\text{ax}}, J_{\text{H},6}$ = 2.0 Hz, 1H, H-2äq), 3.42 (dd, $J_{\text{H},4}, J_{\text{H},5}$ = 10.5 Hz, 1H, H-4), 3.41 (dd, $J_{\text{H},6}, J_{\text{H},6}$ = 13.4 Hz, $J_{\text{H},6}, J_{\text{H},5}$ = 3.8 Hz, 1H, H-6äq), 2.87 (dd, $J_{\text{H},6}, J_{\text{H},5}$ = 12.2 Hz, 1H, H-6ax), 2.78 (dd, 1H, H-2ax), 1.86 (ddd, 1H, H-5).
- [12] J. B. Ducep, C. Danzin (Merrell Dow Pharmaceuticals Inc.), EP-B 389 723, **1990** [Chem. Abstr.] **1991**, *114*, 247–673 w.
- [13] A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480.
- [14] Daten für 9 (als Hydrochlorid): $[\alpha]_D^{20} = +36.7$ (*c* = 0.85, MeOH); ^{13}C -NMR (D_2O): δ = 98.6 (C-1), 72.3, 72.2 (C-3, C-4), 70.0 (C, C-2, C-4'), 68.0 (C-5), 67.9 (C-3'), 58.2 (CH_2OH), 54.6 (OCH_3), 54.0 (C-2'), 53.5 (C-7), 53.0 (C-6'), 40.3 (C-5'), 25.1 (C-6).
- [15] H. O. Halvorson, *Methods Enzymol.* **1966**, *8*, 559.
- [16] J. Gorman, H. O. Halvorson, *Methods Enzymol.* **1966**, *8*, 562.
- [17] Programm Grafit von Erichaecus Software.
- [18] M. K. Tong, G. Papandreou, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6137; B. Ganem, G. Papandreou, *ibid.* **1991**, *113*, 8984; G. Papandreou, M. K. Tong, B. Ganem, *ibid.* **1993**, *115*, 11682.
- [19] T. Kajimoto, K. K.-C. Liu, R. L. Pederson, Z. Zhong, Y. Ichikawa, J. A. Porco, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6187; K. K.-C. Liu, T. Kajimoto, L. Chen, Z. Zhong, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6280.

Donorstabilisiertes Aluminium(I)-bromid**

Mario Mocker, Christian Robl und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Nils Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Strukturen von gasförmigen Monohalogeniden der einwertigen Elemente der dritten Hauptgruppe sind an Hochtemperaturspezies spektroskopisch eingehend untersucht wor-

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4854

Dipl.-Chem. M. Mocker

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Prof. Dr. C. Robl

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn G. Stößer danken wir für die Durchführung zahlreicher quantenchemischer Rechnungen.

den^[1]. Die Kenntnisse über die Strukturen dieser Verbindungen im Festkörper sind sehr unterschiedlich: Monohalogenide können bei den schweren Homologen In und Tl als ionische Verbindungen stabilisiert werden. Beim leichtesten Homologen existieren BX-Verbindungen mit interessanten Polyederstrukturen und B-B-Verknüpfungen^[2], die jedoch gegenüber der Disproportionierung zu elementarem Bor und Bortrihalogenid metastabil sind. Von den Elementen Aluminium und Gallium sind uns keine strukturell untersuchten festen Monohalogenide bekannt^[3]. Wir konnten jedoch vor einiger Zeit eine metastabile Lösung von AlCl erhalten^[6], indem man die Hochtemperaturspezies AlCl mit Toluol/Ether kondensierte^[7]. Über die Struktur von AlCl in diesen Lösungen läßt sich allerdings bisher keine Aussage machen. Aus analog durch Cokondensation von AlBr mit Triethylamin hergestellten Lösungen isolierten wir nun erstmals ein Aluminium(I)-halogenid als Feststoff, über dessen Herstellung und Struktur wir hier berichten.

Nach der Cokondensation von AlBr (35 mmol, aus Aluminium und HBr bei ca. 1000 °C hergestellt) und einer Mischung aus NEt_3 (0.25 mol) und Toluol (0.5 mol) erhält man beim Aufkauen des Kondensats bei ca. –100 °C eine dunkelrote Lösung, aus der sich langsam ein gelber Niederschlag abscheidet (Ausbeute ca. 50%). Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der roten Lösung zeigt ein breites Signal bei δ = 120^[8]. Das Erwärmen der Lösung auf 110 °C führt nach ca. einer Woche zur vollständigen Zersetzung der ursprünglich gebildeten Substanz und zur Abscheidung eines Aluminiumspiegels^[9]. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum der Lösung nach einwöchigem Erhitzen ist nur noch ein scharfes Signal von $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NEt}_3$ bei δ = 102 zu erkennen.

Der direkte nach der Cokondensation erhaltenen gelbe Niederschlag fällt nach dem Waschen mit Toluol/Pentan in feinen Nadeln an^[10]. Sie zersetzen sich ab ca. 95 °C unter Disproportionierung zu metallischem Al und $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NEt}_3$ ^[11]. Die Analyse des Feststoffs (Al-, Br-Gehalt) sowie die Bestimmung der Oxidationszahl von Aluminium ($\text{Al}^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{Al}^{3+}$) sprechen für die Zusammensetzung **1**. Das bandenarme Raman-

$(\text{AlBr} \cdot \text{NEt}_3)_n$ 1

Spektrum der festen Substanz deutet an, daß die erhaltene Verbindung hochsymmetrisch ist^[12]. Die IR-spektroskopischen Ergebnisse ermöglichen keine Aussage zur Struktur der Verbindung, da auch bei äußerster Präparationssorgfalt in einem Handschuhkasten (unter Argon) stets Spuren an Hydrolyseprodukten ($\text{NEt}_3 \cdot \text{HBr}$) auftreten.

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhält man nach dem Umkristallisieren des gelben Niederschlags in Benzol. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 1 wiedergegeben^[13]. Die an einen quadratischen Al_4 -Ring gebundenen vier Bromatome weisen alternierend nach oben und unten. Die vier Triethylaminliganden besetzen jeweils die fehlende vierte Koordinationsstelle an den Aluminiumatomen, so daß eine angenähert D_{2d} -symmetrische Struktur resultiert. Der Al-Al-Abstand liegt mit 264 pm im Bereich von typischen Al-Al-Einfachbindungen. Auch quantenchemische Rechnungen an einer Modellverbindung für **1**, $\text{Al}_4\text{Br}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, bestätigen dies^[14]: Der berechnete Al-Al-Abstand beträgt hier 264 pm und die SEN (Shared Electron Number)^[15] hat einen Wert von 1.3. Für die Tetramerisierungsenergie [$4(\text{AlBr} \cdot \text{NH}_3) \rightarrow \text{Al}_4\text{Br}_4 \cdot 4\text{NH}_3$] werden 380 kJ mol^{-1} berechnet. Erwartungsgemäß ist demnach die Al-Al-Wechselwirkung stärker als diejenige in der donorfreien Elektronenmangelverbindung Al_4Cl_4 mit T_d -Symmetrie ($\Delta E_{\text{SCF}} = E_{\text{SCF}}(\text{Al}_4\text{Cl}_4) - 4E_{\text{SCF}}(\text{AlCl}) = 145 \text{ kJ mol}^{-1}$), obwohl die Al-Al-Bindung hier ebenfalls 264 pm beträgt. Allerdings erhöht sich die Tetramerisierungsenergie durch Berück-

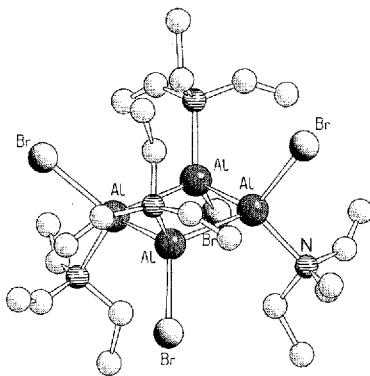


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Al-Al 264.3(3), Al-Br 241.7(2), Al-N 209.5(6), Al-Al-Al 90.0(1), Br-Al-N 101.7(2), N-Al-Al 114.8(2), Br-Al-Al 118.4(1).

sichtigung der Elektronenkorrelation (hier MP2) und durch Verwendung größerer Basissätze drastisch auf 363 kJ mol^{-1} ^[19].

Deutlich kürzere Al-Al-Bindungen liegen in $\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{D}$ vor^[20]. Diese Bindungsverkürzung ist auch aufgrund einer einfachen Abschätzung plausibel: $d(\text{Al}^{2+}) < d(\text{Al}^+)$ ^[21]. Die Dissoziationsenergie für das entsprechende donorfreie Chlorid Al_2Cl_4 zu zwei Molekülen AlCl_2 von 100 kJ mol^{-1} ist ein zusätzlicher Beleg für die besondere Stärke solcher Al-Al-Bindungen^[22].

Im Vergleich zum Al-Br-Abstand in AlBr_3 (220 pm)^[24] und dem in $\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{Anisol}$ (230 pm)^[20] ist derjenige in **1** mit 242 pm besonders lang. Diese Abstufung ist aufgrund der zunehmenden Größe der Ionen $\text{Al}^{3+} < \text{Al}^{2+} < \text{Al}^+$ plausibel. In Übereinstimmung mit dieser Argumentation ist auch der Al-N-Abstand in **1** mit 209 pm besonders lang: Für das NH_3 -Addukt an AlCl_3 und AlBr_3 wurden 200 pm^[27], für $\text{NMe}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ sogar nur 196 pm^[28] als Al-N-Abstand gemessen.

Von den röntgenographisch untersuchten Einkristallen wurde anschließend ein Raman-Spektrum aufgenommen. Danach handelt es sich bei dem feinkristallinen gelben Niederschlag, der direkt nach der Cokondensation auftritt um die gleiche Verbindung, an der auch die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Somit steht für weitere Umsetzungen von **1** ($n = 4$) genügend Substanz zur Verfügung, um mit Hilfe dieser definierten Ausgangsverbindung beispielsweise neue Organoaluminium(I)-Verbindungen herstellen zu können.

Eingegangen am 2. April 1994 [Z 6820]

- [1] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [2] Beispielsweise A. G. Massey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, 26, 1.
- [3] Allerdings gibt es einige Galliumhalogenide, in denen neben Gallium(I) auch Gallium in anderen Oxidationsstufen vorkommt, z.B. Ga_4X_6 [4] und $\text{Ga}_3\text{Cl}_1 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [5].
- [4] $\text{Ga}_2[\text{Ga}_2\text{Br}_6]$ und $\text{Ga}_2[\text{Ga}_2\text{I}_6]$: W. Höhne, G. Gerlach, W. Weppner, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1986**, 61, 171; G. Gerlach, W. Höhne, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 7.
- [5] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1059.
- [6] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895.
- [7] Diese Lösungen eröffnen den Zugang zu weiteren Al-Verbindungen wie AlCp^* : C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [8] NMR-Spektren (C_6D_6 , 25 °C): Jeol-GSX-270- oder Bruker-EX-400-Spektrometer, TMS oder externes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ als Standard. $^{27}\text{Al-NMR}$: $\delta = 120$. Nach Auflösen des gelben Kristalle: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.93$ (t), 1.18 (t), 2.40 (g), 3.08 (g); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 9.80, 12.46, 46.82, 49.05$.
- [9] Bei ca. 50 °C ist nach einer Woche erst eine langsam beginnende Zersetzung zu beobachten.

[10] Versucht man die gelbe Substanz in C_6D_6 zu lösen, so bleibt der größte Teil ungelöst zurück. Das $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum der überstehenden Lösung zeigt nur ein schwaches, breites Signal bei $\delta = 120$, das kaum vom Untergrundrauschen zu unterscheiden ist. In den ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sind Signale für zwei (bei Temperaturerhöhung auf 60 °C auch für mehr als zwei) unterschiedliche Ethylgruppen zu erkennen [8]. Die Aufklärung der in Lösung vorliegenden Strukturverhältnisse ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

- [11] Beim Erwärmen im Massenspektrometer lässt sich $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NEt}_3$ nachweisen.
- [12] Raman-Spektrum: Bruker-FRA-106-Spektrometer; Nd: YAG, 1064 nm, $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (rel. Int.) = 2936(10), 2884(5), 1452(3), 1297(1.5), 1044(1), 895(0.5), 734(0.5), 571(0.5), 442(1.5), 410(1.5), 315(1), 152(6). Der totalsymmetrischen Ringschwingung (a_1) ordnen wir die Bande bei 410 oder 442 cm^{-1} zu. Die zuverlässige Zuordnung der übrigen a_1 -Schwingungen ist wegen der zum Teil starken Kopplungen nur möglich mit Hilfe von rechenintensiven quanten-chemischen Rechnungen, die Gegenstand laufender Untersuchungen sind.
- [13] Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Al}_4\text{Br}_4$; $M = 832.3$; tetragonal; Raumgruppe $P4_2/n$; $a, b = 1247(2)$, $c = 1267.2(3)$ pm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 1971.1 \times 10^6$ pm 3 ; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.402 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 848$; $\mu = 41.5 \text{ cm}^{-1}$ (Mo_K); 295 K; ω -Scan; $\theta_{\text{max.}} = 25^\circ$; Meßgeschwindigkeit 2.44–14.65 Grad min $^{-1}$; Scanbreite 1.3°; Siemens-R 3m/V-Diffraktometer; Graphitmonochromator; 7255 Reflexe gemessen, davon 1742 symmetrieein-abhängig; $R_{\text{int.}} = 0.0098$; 1350 Reflexe mit $|F| > 3\sigma_{|F|}$ als beobachtet eingestuft. Berechnungen mit SHELXTL-Plus; 83 Parameter; H-Atome geometrisch positioniert; Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, empirische Absorptionskorrektur; $R = 0.1020$, $R_w = 0.0490$, $R_g = 0.0272$; $w = \sigma_{|F|}^{-2}$. Extreme der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese $+1.06/-1.01 \times 10^{-6}$ pm 3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58231 angefordert werden.
- [14] Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Turbomole [15] auf einer IBM-RISC-6000-Workstation durchgeführt. Basissätze: Al: ECP-10 dz + p [16] ($\eta(d)$: 0.300); Br: ECP-28 dz + p ($\eta(d)$: 0.389); N: SVP (Split-Valence-Polarisation) [17]; H: SVP. $d(\text{Al-Al})$: 264.0 pm; $d(\text{Al-Br})$: 242.4 pm; $d(\text{Al-N})$: 209.2 pm; $\kappa(\text{Br-Al-N})$: 95.8°; out of plane Al_2 : 11.6°. SCF-Energie: -284492940 a.u.; ΔE zur planaren Konfiguration (Sattelpunkt): 7.6 kJ mol^{-1} .
- [15] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [16] P. H. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 892, 284.
- [17] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1991**, 97, 2571.
- [18] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, 68, 231; R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, 19, 120.
- [19] R. Ahlrichs, M. Ehrig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 227.
- [20] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 862.
- [21] Mit Anisol als Donor entspricht hier der experimentell bestimmte Abstand von 253 pm auch demjenigen aus quantenchemischen Rechnungen, aus denen eine SEN von 1.4 für die Al-Al-Bindung resultiert, die als π -Beitrag als Folge von Br \rightarrow Al-Rückbindungen gedeutet werden kann.
- [22] Dieser Energiewert basiert auf einer Kombination von quantenchemischen Rechnungen (um Open-shell-Systeme zu vermeiden) mit experimentellen thermodynamischen Werten: $2 \text{AlCl}_3 \rightarrow 2 \text{AlCl}_2 + \text{Cl}_2$, $\Delta H_{\text{R}} = 608 \text{ kJ mol}^{-1}$ [23]. Da ab-initio-Rechnungen für die Reaktion $2 \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{Al}-\text{AlCl}_2 + \text{Cl}_2$ einen Wert von $\Delta H_{\text{R}} = 510 \text{ kJ mol}^{-1}$ ergeben, resultieren für die Dissoziationsenergie $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{AlCl}_2 \rightarrow 2 \text{AlCl}_2$ ca. 100 kJ mol^{-1} .
- [23] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables*, 3. Aufl., ACS, AIP, NBS, Midland, MI, 1985.
- [24] Die Struktur von AlBr_3 in der Gasphase wurde bisher noch nicht untersucht. Der Al-Br-Abstand sollte jedoch demjenigen der terminalen Al-Br-Bindung von Al_2Br_6 (222 pm [25]) entsprechen; auch der terminale Al-Cl-Abstand von Al_2Cl_6 entspricht dem von AlCl_3 [26].
- [25] P. A. Akishin, N. G. Rambidi, E. Z. Zasovin, *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **1959**, 4, 167.
- [26] I. Hargittai, M. Hargittai, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 2563.
- [27] M. Hargittai, I. Hargittai, V. P. Spiridonov, M. Pellisier, J. F. Labarre, *J. Mol. Struct.* **1975**, 24, 27; M. Hargittai, I. Hargittai, V. P. Spiridonov, A. A. Ivanov, *ibid.* **1977**, 39, 225.
- [28] D. F. Grant, R. C. G. Killean, J. L. Lawrence, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 377.